

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : B01D 53/36, B01J 21/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/01741 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. März 1986 (27.03.86)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP85/00448 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1985 (04.09.85) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 34 33 093.3 (32) Prioritätsdatum: 8. September 1984 (08.09.84) (33) Prioritätsland: DE		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BERGWERKSVERBAND GMBH [DE/DE]; Franz-Fischer-Weg 61, D-4300 Essen 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : JÜNTGEN, Harald [DE/DE]; Bonscheidterstrasse 79, D-4300 Essen (DE). KNOBLAUCH, Karl [DE/DE]; Semperstrasse 55, D-4300 Essen (DE). (74) Anwalt: BERGWERKSVERBAND GMBH; Patent- und Vertragsabteilung, Franz-Fischer-Weg 61, D-4300 Essen 13 (DE).			
(54) Title: HONEYCOMB CATALYSTS COATED WITH CATALYTICALLY-ACTIVE MATERIAL FOR NO _x -REDUCTION, AND PROCESS FOR THEIR PRODUCTION (54) Bezeichnung: MIT KATALYTISCH AKTIVEM MATERIAL BESCHICHTETE WABENKATALYSATOREN ZUR NO _x -REDUKTION UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG (57) Abstract Honeycomb catalysts for the reduction of nitrogen oxides from exhaust gases, containing NO _x and possibly SO ₂ , in which the honeycomb-shaped catalyst carrier is coated with carbon. These catalysts are also suitable for the simultaneous separation of SO ₂ and NO _x . (57) Zusammenfassung Bei Wabenkatalysatoren zur Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen, die NO _x und gegebenenfalls SO ₂ , wird der Wabenförmige Katalysatorträger mit Kohlenstoff beschichtet. Diese Katalysatoren eignen sich auch für die simultane Abseheidung von SO ₂ und NO _x .			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Mit katalytisch aktivem Material beschichtete Wabenkatalysatoren zur NO_x -Reduktion und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft mit katalytisch aktivem Material beschichtete Wabenkatalysatoren zur Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen, die NO_x und gegebenenfalls SO_2 enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Wabenkatalysatoren.

Diese Wabenkatalysatoren sind aus der US-PS 4 282 115 bekannt geworden. Bei ihnen ist es vorteilhaft, daß sie sich für staubhaltige Abgase eignen. Diese Wabenkatalysatoren benötigen jedoch hohe Temperaturen (ca. 350°C) für die NO_x -Reduktion, weil die verwendeten katalytisch aktiven Materialien (Metalloxide und -sulfate) nur bei höheren Temperaturen die NO_x -Reduktion ausreichend katalysieren.

Auf der anderen Seite ist bekannt, daß Kohlenstoffkatalysatoren zur NO_x -Reduktion unter Einsatz von NH_3 eingesetzt werden. Verfahren mit Aktivkohle als Katalysator arbeiten bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen (z. B. 150°C , US-PS 4 272 497).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Wabenkatalysator zu finden, der bei niedrigeren Temperaturen arbeitet.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch eine Beschichtung mit kohlenstoffhaltigen Substanzen gelöst.

Die Herstellung solcher Katalysatoren ist in den Ansprüchen 2, 3 und 4 dargestellt.

Eine gegebenenfalls erforderliche Regenerierung kann gemäß Anspruch 5 vorgenommen werden.

Durch Versuche hat sich überraschend herausgestellt, daß mit einer Schicht aus Kohlenstoff versehene Wabenkörper, die z.B. aus Aluminium, Titandioxid und amorphen bzw. kristallinen Alumosilikaten bestehen können, eine katalytische Aktivität für die Reduktion von Stickoxiden besitzen. Die Herstellung dieser Katalysatoren kann mit gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen nach an sich bekannten Verfahren vorgenommen werden. Der Wabenkörper (Monolith) kann bei Temperaturen zwischen 300 und 900° C mit kohlenstoffabspaltenden Kohlenwasserstoffen behandelt werden, die auf dem Trägermaterial unter Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Produkten reagieren. Bei einer anderen Methode kann der Katalysatorträger mit kohlenstoffhaltigem Material mit einem Siedepunkt von 100 bis 500° C, gegebenenfalls im Vakuum bis herab auf 5 Torr, imprägniert und anschließend auf Temperaturen bis zu 900° C erhitzt werden.

In einer Weiterbildung des Verfahrens zur Herstellung dieser Katalysatoren werden die beschichteten Katalysatorträger durch Behandlung z. B. mit Wasserdampf aktiviert.

Die Katalysatoren eignen sich auch für die simultane Abscheidung von SO_2 und NO_x . Dabei kommt es zur Desaktivierung des Katalysators durch Ammoniumsulfat. Der Katalysator kann jedoch in einfacher Weise, z. B. durch Ausblasen, Wäsche mit Wasser oder durch Erhitzen, auf Temperaturen oberhalb 350°C regeneriert werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Monolith aus Aluminiumsilikat mit der Oberfläche von $F = 4 \text{ m}^2$ wird in einem Benzol-Stickstoffstrom bei 850°C behandelt und die Oberfläche des Monolithen mit Crackkohlenwasserstoffen überzogen. Der so beschichtete Monolith wird mit einem Gasstrom von $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (i.N.) mit einer Gaszusammensetzung von 790 ppm NO , 790 ppm NH_3 , 6,4 Vol.-% O_2 , 9,8 Vol.-% H_2O , Rest N_2 , bei 90°C durchströmt. Dabei werden die NO -Austrittskonzentrationen zu 290 ppm, entsprechend einem NO -Umsetzungsgrad von 63%, gemessen.

Beispiel 2

Der Monolith aus Aluminiumsilikat wird mit 0,6 Gew.-Teilen Pech in 60 Gew.-Teilen Benzol durch 15 min langes Eintauchen behandelt. Danach wird die überschüssige Lösung abfiltriert und der Monolith eine Stunde bei 110°C getrocknet. Anschließend wird der Monolith bei 600°C fünf Stunden im Stickstoffstrom erhitzt. Der so beschichtete Monolith wird mit einem Gasstrom von $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ (i.N.) mit einer Gaszusammensetzung von 790 ppm NO , 790 ppm NH_3 , 6,4 Vol.-% O_2 , 8 Vol.-% H_2O , Rest N_2 , bei 90°C durchströmt. Dabei werden die NO -Ausstrittskonzentrationen zu 350 ppm, entsprechend einem NO -Umsetzungsgrad von 56%, gemessen.

Mit katalytisch aktivem Material beschichtete Wabenkatalysatoren zur NO_x -Reduktion und Verfahren zu deren Herstellung

Patentansprüche

1. Mit katalytisch aktivem Material beschichtete Wabenkatalysatoren zur Reduktion von Stickoxiden aus Abgasen, die NO_x und gegebenenfalls SO_2 enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der wabenförmige Katalysatorträger mit Kohlenstoff beschichtet ist.
2. Verfahren zur Herstellung von Wabenkatalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wabenkörper bei Temperaturen zwischen 300 und 900°C mit kohlenstoffabspaltenden Kohlenwasserstoffen behandelt werden, die auf dem Trägermaterial unter Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Produkten reagieren.
3. Verfahren zur Herstellung von Wabenkatalysatoren, gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wabenkörper mit kohlenstoffhaltigem Material mit einem Siedepunkt von

100 bis 500° C, gegebenenfalls im Vakuum bis herab auf 5 Torr, imprägniert und gegebenenfalls anschließend auf Temperaturen bis zu 900° C erhitzt werden.

4. Verfahren zur Herstellung von Wabenkatalysatoren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der aufgetragene Kohlenstoff durch Behandlung mit Wasserdampf aktiviert wird.
5. Verfahren zur Regenerierung von Wabenkatalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bei SO₂-haltigen Abgasen entstandene Ammoniumsulfat durch Ausblasen, durch Wäsche mit Wasser oder durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 350° C entfernt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 85/00448

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. ⁴ B 01 D 53/36; B 01 J 21/18

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl. ⁴	B 01 D 53/00; B 01 J 21/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4210628 (NO BUTAKA NINOMIYA) 1 July 1980 -----	
A	US, A, 3887683 (YASUHIKO ABE) 3 June 1975 -----	

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
29 November 1985 (29.11.85)	18 December 1985 (18.12.85)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 85/00448 (SA 10567)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 11/12/85

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4210628	01/07/80	NL-A- 7409500 DE-A- 2433076 FR-A, B 2241609 GB-A- 1463855 JP-A- 50029468 JP-A- 50057067	14/01/75 06/02/75 21/03/75 09/02/77 25/03/75 19/05/75
US-A- 3887683	03/06/75	JP-A- 49039572	13/04/74

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 85/00448

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4. - B 01 D 53/36; B 01 J 21/18		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	B 01 D 53/00; B 01 J 21/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US, A, 4210628 (NO BUTAKA NINOMIYA) 1. Juli 1980 --	
A	US, A, 3887683 (YASUHIKO ABE) 3. Juni 1975 -----	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. November 1985	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18 DEC. 1985	
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten G. L. M. M. Bruydenberg	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT UBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 85/00448 (SA 10567)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 11/12/85

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4210628	01/07/80	NL-A- 7409500 DE-A- 2433076 FR-A, B 2241609 GB-A- 1463855 JP-A- 50029468 JP-A- 50057067	14/01/75 06/02/75 21/03/75 09/02/77 25/03/75 19/05/75
US-A- 3887683	03/06/75	JP-A- 49039572	13/04/74

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82